

Gunko S. N., Bryk M. T., Lukanin A. S., Nigmatullin R. R.

REGENERATION OF MEMBRANES AFTER ULTRAFILTRATION OF APPLE JUICE

The influence of chemical methods of clearing on regeneration ultrafiltration of a membrane of a type UPM-P is investigated. Most effective are picked up chemical substance and condition of regeneration (time of processing, temperature, concentration substance), which assist fast and qualitative clearing of membranes after a ultrafiltration of apple juice. Service life of membranes is determined at such way of regeneration.

УДК 621.359.7

Міщук Н. О., Вербич С. В., Брик М. Т.

ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО РЕЖИМУ НА ПРОЦЕС ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ

Проведено теоретичний аналіз нестационарної концентраційної поляризації мембран. Досліджено знесолення і транспорт крізь катіонообмінну мембрану МК-40 одно- та двозарядних йонів у стаціонарному та імпульсному режимах з фіксованою напругою. Встановлено основні закономірності зміни рН й електропровідності знесоленого розчину, а також концентрацій одно- та двозарядних йонів залежно від швидкості потоку розчину, напруги, частоти і шпаруватості імпульсів.

Вступ

Зміна концентрації йонів поблизу міжфазової границі мембрана/розчин (концентраційна поляризація мембранної системи) відіграє вирішальну роль у електромембранних процесах. Звичайно поляризаційні процеси, зокрема в сильних електричних полях, досліджуються при заданому струмі або напрузі, тобто в стаціонарному режимі. Але наукових праць, присвячених нестационарним процесам на йонообмінних матеріалах, небагато. Це дослідження поляризації мембран при лінійно зростаючому і періодичному струмі [1–3], вивчення перехідних процесів на мембранах в умовах електродіалізу [4] і електрофільтрування [5], використання періодичного режиму в цих процесах з метою запобігання осадоутворення на мембранах [6–8] та йонітах [9], а також експериментальне дослідження розподілу одно- та двозарядних йонів в імпульсному струмовому режимі [10].

Кілька років тому було зроблено спробу теоретично проаналізувати нестационарні процеси в шарках Нернста при подаванні на мембрану П-подібних імпульсів напруги або струму [11], було також висловлено припущення про можливість використання періодичного режиму для послаблення концентраційної поляризації і посилення знесолення, згодом potwierdжене експериментально [12, 13]. Однак при цьому ступінь знесолення контролювався лише за показниками електропровідності, що може бути достатнім тільки для якісного potwierдження правильності висловленої ідеї. Для детальнішого аналізу змін, що відбуваються, необхідно контролювати величину рН у системі, а також перенесення конкретних йонів, особливо при знесоленні дво- або багатоконпонентних розчинів. Проведення вищевказаних досліджень і є предметом цієї праці.

Теоретичний опис нестационарної концентраційної поляризації мембрани для бінарного розчину електроліту

Структура області концентраційної поляризації залежить від величини струму, що проходить крізь мембрану. Розрізняють три принципово відмінних режими: дограничного, граничного та позаграничного струму. У першому і другому випадках на поверхні мембрани формуються концентраційні профілі з лінійною залежністю концентрації від відстані. Зміни концентрації з протилежних боків мембрани ΔC однакові за величиною (рис. 1, крива 1) і задовольняють умові $\Delta C < C_0$. Струм крізь мембрану лінійно зростає зі збільшенням прикладеної напруги. В іншому випадку зниження концентрації на поверхні мембрани досягає значення $\Delta C \approx C_0$. Через те, що концентрація на поверхні мембрани прямує до нуля, електричний опір зростає, і струм виходить на насичення, набуваючи значення, що дорівнює подвійному дифузійному потокові крізь прошарок завтовшки L :

$$i_{lim} = \frac{2FD^*C_0}{L}, \tag{1}$$

де F — постійна Фарадея, D^* — коефіцієнт дифузії протийонів, C_0 — концентрація використаного електроліту,

$$L \approx \left(\frac{hD}{V} \right)^{1/3} \tag{2}$$

товщина області концентраційної поляризації (конвективно-дифузійного прошарку); $D = \frac{2D^+D^-}{(D^+ + D^-)}$ —

ефективний коефіцієнт дифузії; D^\pm — коефіцієнти дифузії катіонів та аніонів; h і l — ширина і довжина міжмембранного каналу; V — лінійна швидкість течії рідини у каналі.

У третьому випадку (рис. 1, криві 2) картина асиметрична. Ліворуч мембрани, в області підвищення концентрації, зберігається лінійна залежність концентрації від відстані, причому $\Delta C > C_0$. Праворуч мембрани, в області зниження концентрації, розподіл концентрації можна розглядати як два окремих прошарки: внутрішній прошарок із приблизно постійною, але дуже низькою концентрацією носіїв струму, що складаються переважно з протийонів (так звана область просторового заряду), і зовнішній прошарок, у якому, як і при дограничному струмі, концентрація йонів лінійно залежить від відстані (конвективно-дифузійний прошарок) [14, 15]. Завдяки появі області просторового заряду (S^0), конвективно-дифузійний прошарок (δ) займає тільки частину всієї області концентраційної поляризації (L), тобто товщина цього прошарку в позаграничному режимі менша за його товщину у дограничному режимі. Це відбувається

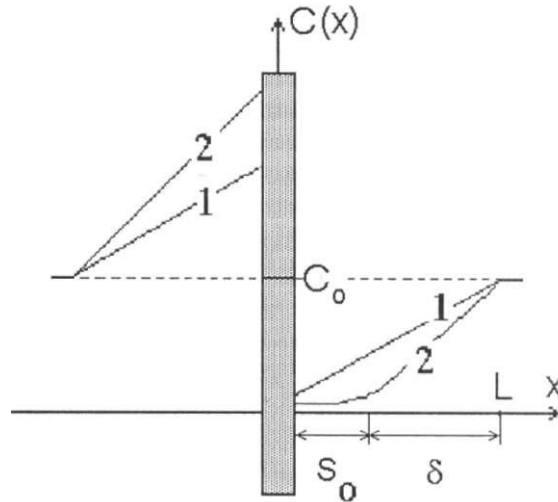


Рис. 1. Схематичне зображення розподілу концентрації біля поверхні мембрани в дограничному (криві 1) і позаграничному (крива 2) режимах

на величині струму, який протікає, що й надалі визначається дифузиею, але тепер вже крізь тонший $\delta = L - S_0$ прошарок [16, 17]. За відсутності термоконвекції і дисоціації води, щільність струму i в L/δ разів перевищує так зване граничне значення (1), тобто виникає позаграничний струм.

Відмінність у будові області концентраційної поляризації при дограничному і позаграничному струмі відбивається на величині електричного і дифузійного потоків, а отже на поведінці мембрани в нестационарному і, зокрема, в імпульсному режимі.

При дограничному гальваностатичному струмі ($i < i_{lim}$) характерний час переходу до стаціонарного стану t^* залежить від часу дифузії t_D крізь конвективно-дифузійний прошарок і в гальваностатичному режимі може бути оцінений [11, 13] як

$$t^* = t_D = \frac{L^2}{2D}. \tag{3}$$

При невеличких швидкостях течії рідини і наявності довгих тонких міжмембранних каналів, коли товщина області концентраційної поляризації дорівнює напівширині каналу $L = h/2$, із формули (1) випливає, що, наприклад, при $h = 1$ мм характерний час дифузії $t_D \sim 100$ сек. У позаграничному гальваностатичному режимі перехідні процеси здійснюються значно швидше. Характерний час досягнення стаціонарного стану пов'язаний із розміром позаграничного струму співвідношенням [4, 11]

$$t^* = \frac{t_D}{I^2},$$

де $I = i/i_{lim}$; i — щільність струму.

Наприклад, при тому ж значенні L і $I = 5$, величина характерного часу дорівнює $t^* = t_D/I^2 \approx 4$ сек. Оскільки товщина конвективно-дифузійного про-

шарку при позаграничному струмі менша за дограничну, дифузія здійснюється крізь тонший прошарок, тобто відбувається швидше.

Хоча стаціонарні потенціо- та гальваностатичний режими ідентичні, нестаціонарність призводить до їх кардинальної відмінності. Відповідно до теоретичної оцінки [11] і більш точних чисельних розрахунків [13], характерний час у потенціостатичному дограничному режимі як мінімум у декілька разів менший за гальваностатичний. На жаль, проведення аналогічного зіставлення для позаграничного режиму наданий момент не є можливим через велику складність процесів, що відбуваються. Проте із загальних фізичних уявлень випливає, що тенденція до істотного скорочення характерного часу при переході в позаграничний режим повинна бути збережена.

Однак для дослідження концентраційної поляризації і знесолення в імпульсному режимі не таким важливим є характерний час переходу до стаціонарного стану, як динаміка розвитку концентраційної поляризації, особливо в прошарках рідини, що безпосередньо прилягають до мембрани. Порівняймо результати чисельних розрахунків концентраційних профілів у гальваностатичному і потенціостатичному режимах на основі теоретичної моделі нестаціонарного прошарку Нернста, розглянутої в працях [4,12]. Результати наведені на рис. 2 у безрозмірних координатах: $\tilde{C} = C/C_0$; $\tilde{x} = x/L$; де $C = C(x)$ — концентрація в прошарку Нернста як функція координати x , L — товщина області концентраційної поляризації (прошарку Нернста). Як видно з наведених на рисунках кривих, за різних значень щільності струму ($I = i / i_{lim} = 0,4$ на рис. 2а, і $0,8$ на рис. 2б) має місце та сама якісна картина. У гальваностатичному режимі (криві 3', 4') відбувається плавне зниження концентрації по всьому прошарку. У потенціостатичному режимі буквально в першу ж мить різко знижується концентрація електроліту безпосередньо біля поверхні мембрани (крива 1) і лише через якийсь час вона починає знижуватися у більш віддалених частинах прошарку Нернста (криві 2–4). Якщо порівняти криві 3 і 3' або 4 і 4', то можна побачити, що в різних режимах за той самий час за прошарком досягається різне інтегральне зниження концентрації. Найбільше зниження концентрації в потенціостатичному режимі обумовлене тим, що до досягнення стаціонарного стану щільність струму вища за стаціонарну величину, тобто за одиницю часу транспортується більше солі [11, 13]. Це й пришвидшує зростання концентраційної поляризації порівняно з гальваностатичним режимом, де величина струму завжди дорівнює стаціонарному значенню.

Зрозуміло також, що коли в обох режимах користувати імпульси однакової тривалості, вихідна концентрація всередині прошарку Нернста в паузі між імпульсами також буде відновлювати неоднаково. У праці [12] проаналізовано різноманітні механізми відбудовного процесу: дифузія гідродинамічний транспорт йонів вздовж каналу, електроосмос крізь мембрану і перемішування електроліту за рахунок електроосмосу другого роду. Зупинимось на дифузійному механізмі, що, на відміну від інших механізмів, безпосередньо пов'язаний зі структурою області концентраційної поляризації.

Процес дифузії під час паузи визначається величиною градієнта концентрації: $\frac{dC}{dx} \sim \frac{d\tilde{C}}{d\tilde{x}}$ досягнутого наприкінці імпульсу. Порівняймо дифузійний потік до мембрани в потенціостатичному та гальваностатичному режимах за умов однакової тривалості імпульсу (див. рис. 2б, криві з однаковими номерами). При нестаціонарній поляриза-

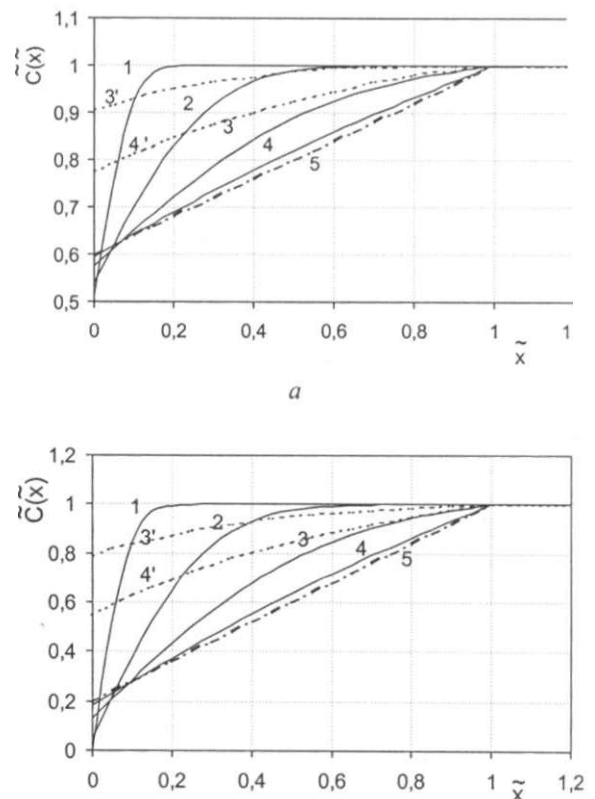


Рис. 2. Концентрація електроліту в прошарку Нернста як функція відстані від поверхні мембрани в потенціостатичному і гальваностатичному режимах при різній тривалості імпульсу $\tilde{t} = t/t_D$: $\tilde{t} = 0,0025(1)$; $0,025(2)$; $0,1(3, 3')$; $0,25(4, 4')$; $\infty(5)$ для двох значень дограничного струму $I = 0,4$ (а) $I = 0,8$ (б). Криві 1–4 — потенціостатичний режим, 3', 4' — гальваностатичний режим, 5 — стаціонарний розподіл концентрацій, спільне для обох режимів

ції в гальваностатичному режимі градієнт концентрації безпосередньо біля поверхні мембрани визначається половиною величини струму, тобто в даному випадку дорівнює $\frac{d\tilde{C}}{dx} = 0,4$. На відміну від гальваностатичного режиму, де навіть у нестационарному режимі зміна концентрації по прошарку Нернста не дуже відрізняється від лінійної, у потенціостатичному режимі зміна концентрації найбільш різко виражена безпосередньо біля поверхні мембрани. Якщо виділити внутрішню, приблизно лінійну частину кривої, відповідальну за дифузійні процеси в області з найнижчою концентрацією, то дифузійний потік можна оцінити, як $\frac{d\tilde{C}}{dx} \sim 7$ (крива 1); 2 (крива 2); 1,2 (крива 3) і 0,8 (крива 4). Таким чином, хоча в потенціостатичному режимі досягається найбільше зниження концентрації, ніж у гальваностатичному, але і відновлення вихідної концентрації ($\tilde{C} = 1$) на початку паузи повинно відбуватися помітно швидше. Більше того, з аналізу рис. 2 видно, що в гальваностатичному режимі чим коротший імпульс, тим слабкіший відновний дифузійний потік, а в потенціостатичному режимі — навпаки (див. також аналітичний опис паузи між імпульсами в праці [11]).

На жаль, моделі, розглянуті в працях [11,13], через велику математичну складність обмежені прошарком Нернста і не враховують процеси, що відбуваються у мембрані. Істотним обмеженням цих моделей є також використання в них наближення електронейтральності, що може порушувати

тися в нестационарному режимі навіть при дограничних струмах. Тим важливішим є порушення електронейтральності у позаграничному потенціостатичному режимі, що виникає буквально першої ж миті після подачі напруги і, безумовно, впливає не лише на структуру прошарку Нернста, а й на внутрішні характеристики мембрани.

Крім того, моделі [11, 13] розглянуто лише для бінарного розчину. У той же час, навіть при використанні бінарного розчину крізь кожну йон-селективну мембрану проходять два йони — йон солі та йон водню або гідроксилу, що виникають внаслідок дисоціації води. Таким чином, застосування теоретичних результатів [11, 13] до кількісної інтерпретації отриманих у цій праці експериментальних даних неможливе. Проте вони створюють деяку базу для якісних уявлень про процеси, що відбуваються, і були використані під час вибору умов проведення експерименту, а також при аналізі отриманих експериментальних результатів.

Специфічна селективність мембран і особливості будови конвективно-дифузійного прошарку у стаціонарному та імпульсному режимах

У працях [11–13] було теоретично й експериментально доведено, що імпульсний режим подачі напруги призводить до підвищення концентрації в конвективно-дифузійних прошарках, а отже, до зменшення їхнього опору і зростання струму, тобто до посилення знесолення. Нестационарні процеси повинні впливати не лише на загальний потік йонів крізь мембрану, а й на відносний транспорт різних йонів із зарядами однакового знаку, тобто на специфічну селективність мембран. Оскільки навіть у стаціонарному режимі специфічна селективність мембран істотно залежить від щільності струму [18–24], а отже і від концентраційної поляризації, дослідження впливу імпульсного режиму на специфічну селективність мембран є корисним джерелом інформації про особливості поляризації мембран. Більше того, враховуючи, що специфічна селективність мембран із зростанням струму істотно знижується, аж до її повної втрати у позаграничному режимі, значно привабливішою видається можливість застосування імпульсного режиму для керування селективністю, ніж для збільшення сумарного масопереносу крізь мембрану, тобто досягнення глибшого знесолення.

Раніше при дослідженні селективності мембран [19] була висловлена ідея, що специфічна селективність пов'язана зі зміною йонного складу розчину в примембранних прошарках. Згодом було розглянуто теоретичні моделі [20–21], що об'єднують залежність специфічної селективності як від внутрішніх властивостей використовуваних мембран, так і від зовнішніх характеристик процесу,

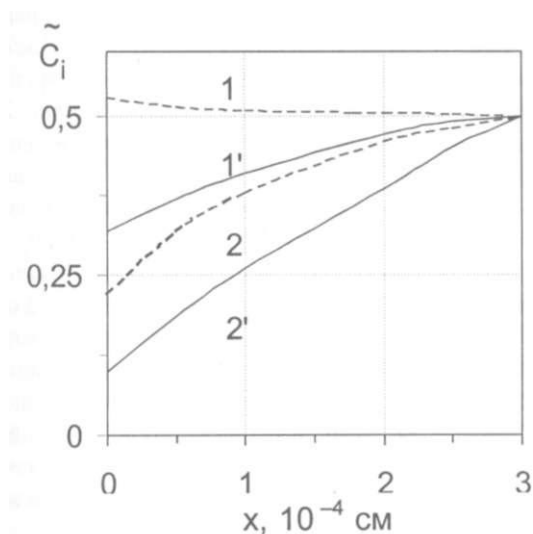


Рис. 3. Експериментальні концентраційні профілі йонів Na^+ (1, 1') і Ca^{2+} (2, 2') в розчині, що знесолюється, поблизу мембрани МК-40 при $I = 0,25$ (1, 2) $I = 0,5$ (1', 2'). Концентрація $\text{NaCl} 15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{CaCl} 2,5 \cdot 10^{-3}$, швидкість подавання розчину $8 \cdot 10^{-2}$ см/с [25]

тобто використовуваних електричних та гідродинамічних режимів, а також від концентрації електроліту і співвідношення концентрації йонів кожного виду. З одного боку, концентраційна поляризація залежить від транспортних властивостей мембрани, зокрема селективності, з другого — особливості концентраційної поляризації відображаються на числах переносу йонів крізь мембрану.

Приклад концентраційних профілів, отриманих двочастотним методом лазерної інтерферометрії біля поверхні мембрани МК-40 для двох значень дограничного стаціонарного струму [25], наведено на рис. 3. Подані в цій статті експериментальні результати добре узгоджуються з розрахунками за теоретичною моделлю [22], що є доказом правильності теоретичних уявлень. Як видно з цього рисунка, при невеликих струмах йони кальцію настільки інтенсивно транспортуються крізь мембрану, що концентрація йонів натрію біля поверхні мембрани не лише не зменшується, а навіть зростає (крива 1). При збільшенні струму через посилення поляризаційних процесів концентрація йонів кальцію знижується, знімаючи тим самим обмеження на потік йонів натрію. Тепер вони також транспортуються крізь мембрану, і їх концентрація біля поверхні мембрани знижується (крива 1'). Хоча концентраційні профілі для струму, близького до граничного, у праці [25] не наведені, але зрозуміло, що концентрації і натрію, і кальцію біля поверхні мембрани в цьому випадку повинні досягати величини, близької до нуля. Таким чином, при досягненні граничного режиму потоки одно- та двозарядних йонів стають рівноправними і специфічна селективність зникає.

В імпульсному режимі повинні виникнути деякі додаткові переваги для транспорту двозарядних йонів. Справді, структура області концентраційної поляризації для розчинів, що містять одно- та двозарядні йони, залежить від рухливості в електричному полі та коефіцієнта дифузії кожного з йонів. В силу більшої електроміграційної рухливості двозарядних йонів саме вони повинні краще транспортуватися до мембрани і крізь неї, і тому їх концентрація біля поверхні мембрани повинна знижуватися швидше, ніж концентрація однозарядних йонів. Розглянемо, наприклад, як це виглядатиме при граничному струмі. Протягом дуже короткого часу на початку імпульсу відбуватиметься невеличке одночасне зниження концентрації одно- і двозарядних йонів. Пізніше, завдяки переважаючому транспортуванню двозарядних йонів, буде досягнуто розподілення концентрацій, подібно до наведеного на кривих 1—2, що адекватно погіршенню транспортуванню крізь мембрану однозарядних йонів порівняно з двозарядними. При значному часові концентрація обох типів йонів повинна знизитися, що відповідає розподілу концентрацій, якісно

аналогічному кривим 1'—2' і, отже, зближенню потоків обох йонів і зменшенню специфічної селективності. І, нарешті, при достатньо тривалому часові на початку імпульсу досягається стаціонарний режим із практично повною втратою специфічної селективності. Зрозуміло, що тип використовуваного режиму (гальвано- або потенціостатичний), особливо при позаграничних струмах, буде відбиватися на якійсь та кількісній картинах нестаціонарного процесу і його впливі на специфічну селективність. Проте у будь-якому випадку, специфічна селективність у нестаціонарному режимі помітно відрізнятиметься від специфічної селективності у стаціонарному режимі, якщо застосовувати імпульси такої тривалості, коли концентраційні профілі ще дуже далекі від стаціонарного режиму і специфічна селективність мембрани ще не загублена.

Водночас, треба мати на увазі, що в паузі ситуація змінюється: двозарядні йони стають менш рухливими, ніж однозарядні. Внаслідок меншого коефіцієнта дифузії двозарядних йонів, їхні потоки в напрямку мембрани можуть виявитися меншими, ніж однозарядних йонів, тобто концентрація до вихідного (об'ємного) значення буде відновлюватися повільніше. Дисоціація води і пов'язане з нею виникнення потоків йонів водню і гідроксилу ще більше ускладнює аналізовану картину. Тому теоретично проаналізувати діапазон очікуваного збільшення величин знесолення і специфічної селективності практично неможливо.

Однак можна передбачити максимально припустиму тривалість імпульсу, коли ступінь знесолення або специфічна селективність хоч якось зміняться. Для параметрів використовуваної комірки (див. нижче) і швидкості течії рідини 0,2 та 2 см/с згідно з формулами (2, 3), характерний час дифузії дорівнює, відповідно, 200 і 50 с. На основі рис. 2 можна зробити висновок, що в дограничному потенціостатичному режимі переривати імпульс має сенс при поляризації, що відповідає інтервалові часу між кривими 1 і 2, тобто між $t = 0,0025t_D$ і $t = 0,025t_D$. Таким чином, для швидкості течії 0,2 см/с шуканий інтервал часу становить 0,5—5 с, а для 2 см/с — 0,1—1 с. Оскільки нас цікавить позаграничний режим, то за аналогією з гальвано-статичним позаграничним режимом очікується, що характерний час буде, якщо не в I^2 разів менший, ніж у дограничному режимі, то, принаймні, помітно зменшений. Тому наведені вище інтервали часу обмежують довжину імпульсу зверху.

На жаль, передбачити тривалість необхідної паузи ще складніше, ніж тривалість імпульсу. Вище було наведено стислий аналіз дифузійних потоків після припинення імпульсу. Проте градієнти концентрації і, отже, потоки до мембрани, зменшуються з часом. Детальний аналіз процесів, що від-

буваються під час паузи показує, що дифузійний механізм не може забезпечити настільки значне збільшення знесолення, як це наведено в праці [12].

До можливих механізмів прискорення відновлення неполяризованого стану належить електроосмос крізь мембрану, що внаслідок існування дифузійного потенціалу між протилежними поверхнями мембрани та інерційності рідини не припиняється миттєво з відключенням поля. При періодичному відключенні поля може також виявитися істотним відновлення вихідної концентрації електроліту за рахунок гідродинамічного транспортування йонів солі вздовж мембрани, що трохи послаблює концентраційну поляризацію в стаціонарному режимі [26] і, мабуть, ще важливішим є у нестаціонарному режимі транспортування. І, нарешті, це електроосмос другого роду, що пов'язаний з формуванням просторового заряду, існує біля поверхні гетерогенної йонообмінної мембрани при пограничних струмах і помітно впливає на характеристики області концентраційної поляризації та масоперенос крізь мембрану у стаціонарному режимі [27–29]. Електроосмотична течія рідини може відіграти ще більш важливу роль під час використання нестаціонарного режиму. В результаті інерційності гідродинамічних течій електроосмотичні вихори повинні зберігатися в паузі між імпульсами, і, завдяки високим швидкостям електроосмосу другого роду, значно прискорювати процес відновлення вихідної концентрації електроліту.

На основі вищесказаного можна припустити, що всіх перерахованих факторів буде достатньо для відновлення неполяризованого стану за час паузи, близької за тривалістю до імпульсу.

Експериментальне дослідження знесолення і розділення одно- та двозарядних йонів в імпульсному режимі

Методика та умови проведення експерименту

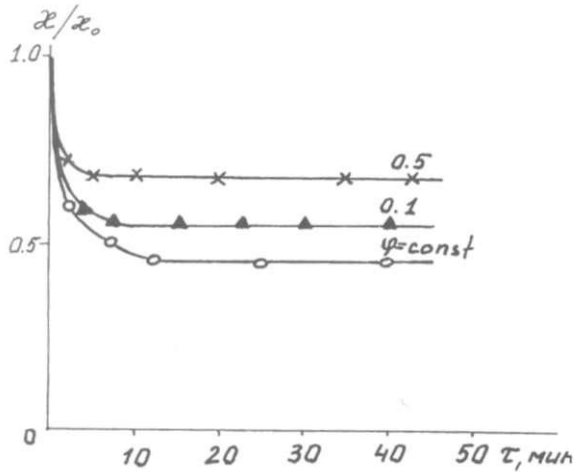
Знесолення розчинів NaCl концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ г-екв/л та суміші NaCl і CaCl₂ із концентрацією $1,5 \cdot 10^{-3}$ г-екв/л проводили в електрохімічній комірці, зібраній за традиційною схемою [30] із використанням йонообмінних мембран МК-40 і МА-40. Робоча поверхня кожної мембрани — 55,4 см², відстань між мембранами в камері знесолення — 0,1 см, довжина опріснювального каналу — 27,7 см. Анод виготовлений із титану, покритого двоокисом марганцю [31], катод — із нержавіючої сталі. Через електродні камери циркулював розчин KN0₃ з концентрацією 0,1 г-екв/л. Електроліт знесолювали в умовах прямоточного подавання розчину з різною швидкістю при 22 ± 2 °С. Електродифузійне перенесення йонів Na⁺ і Ca²⁺ визначали за зміною концентрації цих

йонів у каналі знесолення. Концентрацію йонів Ca²⁺ визначали тригонометрично, йонів Na⁺ — за допомогою полум'яного аналізатора рідини ПАР-2. Імпульсний режим подачі напруги забезпечувався за допомогою спеціального джерела струму, відповідно до схеми [12]. Шпаруватість визначали як відношення тривалості паузи до суми тривалостей пауз і власне імпульсу, тобто тривалості подачі напруги на електроди.

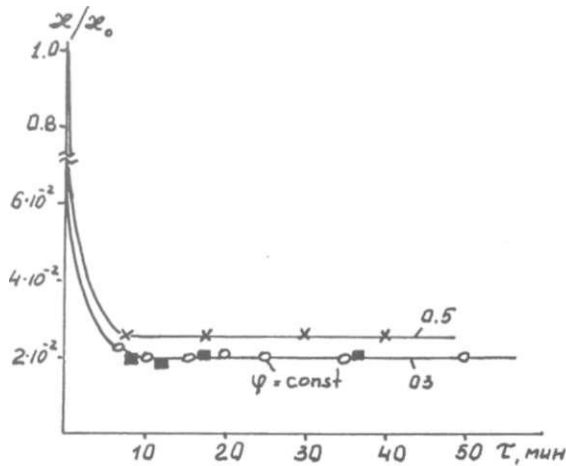
Залежність електропровідності знесолоного бінарного розчину від часу і напруги

Електропровідність бінарного розчину у стаціонарному та імпульсному режимах вимірювали при швидкості течії 0,2 см/с, напрузі на електродах 10, 20 і 30 В, частоті 1 Гц (сумарна тривалість одного імпульсу і паузи дорівнює 1 с) і кількох варіантах скважності (рис. 4а–в). Як у стаціонарному, так і в імпульсному режимі електропровідність досягала постійної величини за 5–10 хвилин. Це пов'язано з тим, що в перші хвилини після подачі напруги з каналу виходить розчин, що перебував в електричному полі недовго і тому не встиг знесолитись. При подальшому вимірюванні електропровідності розчину протягом години отримано стабільні результати. Відхилення рН від вихідного значення було незначним і залишалось постійним протягом усього вимірювання, отже, на електропровідність не впливало.

Застосування імпульсного режиму під час різних напруг призводить до неоднакових результатів. При напрузі 10 В (рис. 4а) імпульсний режим призводить до погіршення знесолення, при напрузі 20 В (рис. 4б) залежно від співвідношення між довжиною імпульсу і паузою можливо або збереження того ж рівня знесолення, або його зменшення. І, нарешті, при 30 В (рис. 4в) при співвідношенні імпульсу і паузи 1/1 (шпаруватість 0,5) було досягнуто поліпшення знесолення. Погіршення знесолення свідчить про те, що відновлення вихідного (неполяризованого) стану примембранних шарків рідини відбувається достатньо повільно. В цьому випадку більш важливим видається той факт, що через паузи сумарний час впливу поля на рідину в імпульсному режимі менший, ніж у стаціонарному, що і призводить до погіршення знесолення. Збільшення знесолення, навпаки, свідчить про те, що поляризований стан відновлюється достатньо ефективно, так що навіть збільшення скважності, тобто зменшення часу впливу поля, не може негативно вплинути на досягнутий результат. За інших однакових умов, ступінь знесолення за рахунок імпульсного режиму підвищується при більш високій напруженості поля. На нашу думку, це пов'язано з тим, що при більшій напрузі формується більший просторовий заряд, що інтенсифікує



а



б

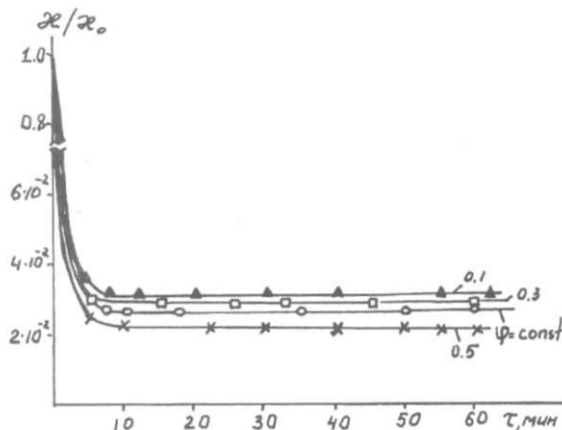


Рис. 4. Залежність ефективності знесолення розчину NaCl (χ/χ_0) від часу в постійному ($\varphi = \text{const}$) та імпульсному режимах (частота 1 Гц, величина шпаруватості 0,1; 0,3; 0,5 наведена на відповідних кривих). Швидкість подавання розчину в камеру знесолення — 0,2 см/с.

Напруга на електродах $\varphi = 10$ (а), 20 (б) і 30 В (в)

електроосмос біля поверхні гетерогенної мембрани і, отже, пришвидшує відновлення вихідної концентрації в паузі між імпульсами.

При цьому варто підкреслити, що з практичної точки зору при використанні тривалої паузи зберігання знесолення навіть на тому ж рівні, що й у стаціонарному режимі, є позитивним результатом оскільки в паузі між імпульсами не використовується електроенергія.

Залежність рН та електропровідності знесоленого розчину від складу електроліту, швидкості течії рідини і напруги

Результати вимірювання електропровідності та рН в імпульсному і стаціонарному режимах наведені на рис. 5а—в.

Зміна рН пов'язана з дисоціацією води, зумовленою двома процесами: зниженням концентрації солі у прошарку Нернста до значень 10^{-7} моль/л [24] і каталізом дисоціації води поверхневими йоногенними групами аніонообмінних мембран [25, 26]. Дисоціація води, зумовлена значним зниженням концентрації електроліту в пограничному режимі, відбувається в обох мембранах. Продукти дисоціації води, H^+ і OH^- -йони, відводяться електричним полем від поверхні мембран, а саме: H^+ -йони рухаються від аніонообмінної мембрани до поверхні катіонообмінної мембрани, а OH^- -йони рухаються у протилежному напрямку. У стаціонарному режимі при ідеально симетричній поляризації обох мембран потоки повинні врівноважувати один одного так, що рН має залишатися незмінним. Проте через каталітичну дію матеріалу аніонообмінних мембран потоки асиметричні: у камері знесолення потік H^+ -йонів від аніонообмінної мембрани переважає над потоком OH^- -йонів від катіонообмінної мембрани, що і призводить до зниження рН.

Залежність рН від швидкості потоку також відповідає наведеним вище уявленням про відносну роль двох механізмів дисоціації води. Збільшення швидкості потоку призводить до потоншення конвективно-дифузійного прошарку і, отже, до послаблення концентраційної поляризації, тобто до послаблення дисоціації води, що пов'язано зі зниженням концентрації електроліту біля поверхні мембрани. При цьому відносна роль каталітичного механізму знесолення води зростає і рН знижується більше.

В імпульсному режимі концентрація в поляризаційній області збільшується, тобто дія імпульсного режиму аналогічна збільшенню швидкості потоку рідини. Проте, на відміну від потоку рідини, що впливає на товщину конвективно-дифузійного прошарку, але мало змінює розподіл концентрації безпосередньо біля поверхні мембрани, імпульсний режим повинен сильніше впливати саме на

примембранні прошарки, де концентрація найнижча, а отже дисоціація води найсильніша. Тому імпульсний режим повинен відчутніше впливати на дисоціацію води, ніж збільшення швидкості течії. Таким чином, в імпульсному режимі відносна роль потоку H^+ -йонів за рахунок каталізу значно більша, ніж за рахунок збільшення швидкості потоку, тобто рН знижується сильніше.

Порівняння кривих 1' на рис. 5а і 5в, що відповідають однаковій напрузі, але різному складу вихідного електроліту, показує, що в стаціонарному режимі величини рН мало відрізняються. Це природно, тому що при пограничному струмі концентрація йонів біля поверхні мембрани одно- та двокомпонентного розчину знижується до нуля, отже і дисоціація води приблизно однакова. Відмінність кривих 2' на цих же рисунках може бути пояснена тим, що в імпульсному режимі сумарна концентрація йонів Na^+ і Ca^{2+} біля поверхні мембрани вища за концентрацію Na^+ в бінарному розчині, тобто знову проявляється каталіз дисоціації біля поверхні аніонообмінної мембрани.

Як видно з рис. 5а—е, в імпульсному режимі рН набуває значень в інтервалі 2,5—4, що відповідає концентрації H^+ -йонів, яка не лише більша за концентрацію йонів солі в знесоленому розчині, але за деяких умов навіть порівняна з вихідною концентрацією солі (рис. 5б, е). Зрозуміло, що це відбувається на результатах вимірювання електропровідності. Незважаючи на знесолення, електропровідність розчинів не тільки не падає, а й при великих швидкостях течії рідини навіть зростає порівняно з вихідною.

Знесолення розчину і розділення одно- та двозарядних йонів

Оскільки зміна рН істотно впливає на електропровідність, то її вимірювання не може бути використано для розрахунку ступеня знесолення, отже, ступінь знесолення визначали шляхом вимірювання концентрації катіонів.

Розглянемо окремо результати, отримані в стаціонарному та імпульсному режимах. Як видно з рис. 6а—б, збільшення швидкості потоку рідини призводить до збільшення концентрації йонів, тобто падіння знесолення. Цей результат може бути пояснений таким чином.

Товщина конвективно-дифузійного прошарку зменшується зі збільшенням швидкості течії рідини і, відповідно до виразу (2), в умовах проведеного експерименту на виході з каналу змінюється від 0,03 см при швидкості течії 2 см/с до 0,05 см (напівширина каналу) при швидкості течії 0,5 см/с. При менших швидкостях течії конвективно-дифузійні прошарки катіоно- й аніонообмінної мембран перекриваються не лише на виході, але й у значній частині каналу. Товщину конвективно-дифузійного

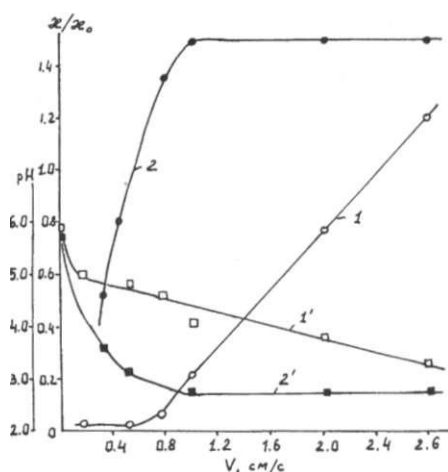
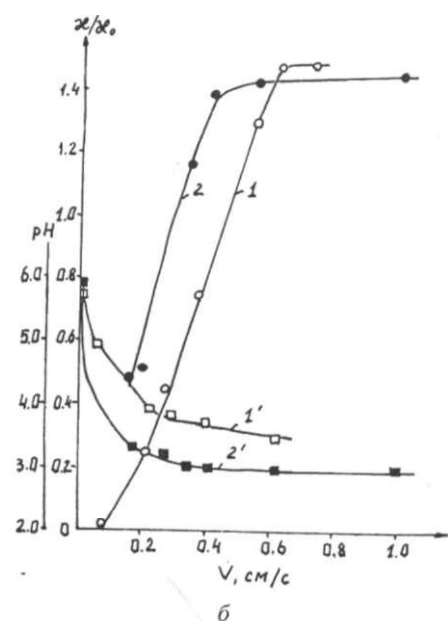
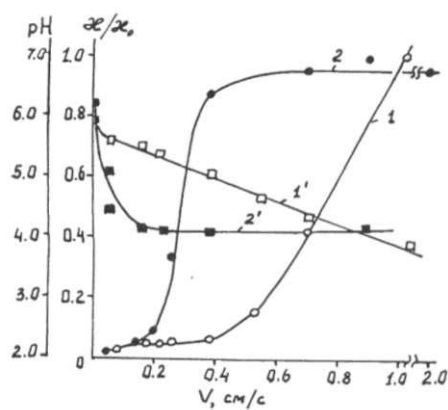


Рис. 5. Вплив швидкості потоку розчину NaCl (а) і суміші електроліту NaCl і $CaCl_2$ (б, в) на ступінь знесолення (криві 1, 2), і зміна рН (криві 1', 2') у постійному (1, 2) та імпульсному (2, 2') режимах з частотою 1 Гц і шпаруватістю 0,5 при напрузі на електродах $\Phi = 30$ (а, в) і 10 В (б)

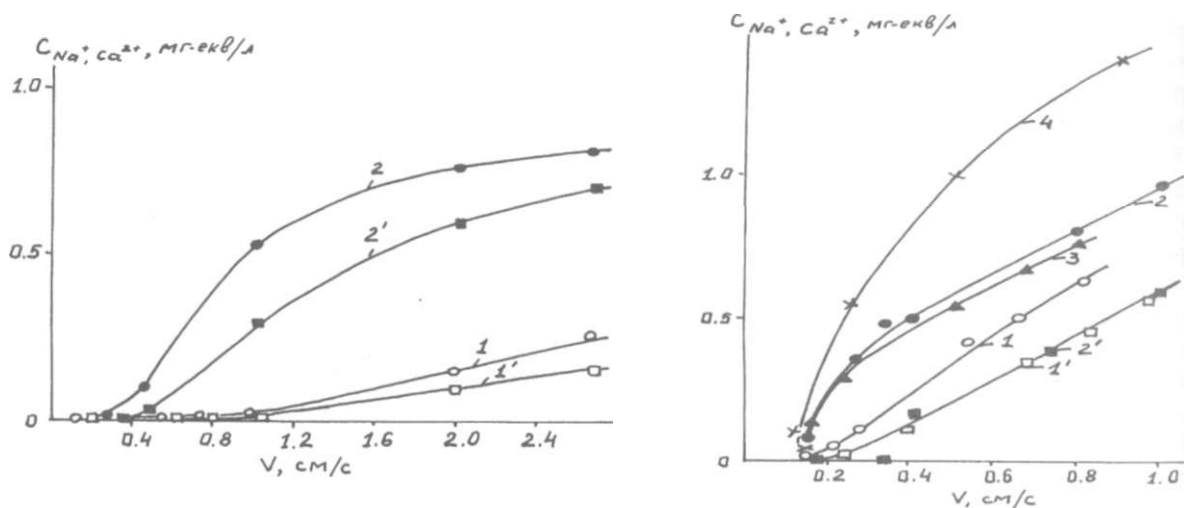


Рис. 6. Зміна концентрацій іонів Na^+ (1, 2, 4) і Ca^{2+} (1', 2', 3) в умовах постійної (1, 1') та імпульсної (2, 2', 3, 4) подачі струму при напрузі на електродах 30 (а) і 10 В (б). Криві 2 і 2' отримані при частоті 1 Гц, криві 3 і 4 — при частоті 5 Гц; шпаруватість 0,5

прошарку на відстані x від входу в канал можна розрахувати за формулою (2), використовуючи замість довжини каналу l відстань x . Зокрема, при швидкості течії рідини 0,2 см/с товщина конвективно-дифузійного прошарку дорівнює напівширині каналу на відстані 12 см від входу в канал, тобто при $x > 12$ см конвективно-дифузійні прошарки перекриваються.

Таким чином, при збільшенні швидкості потоку ми маємо два конкуруючі фактори. З одного боку, збільшення швидкості течії призводить до потоншення конвективно-дифузійного прошарку, тобто до збільшення струму й, отже, знесолення. З другого боку, при великих швидкостях течії, коли конвективно-дифузійні прошарки не перекриваються, концентрація солі в зазорі між ними дорівнює вихідній концентрації електроліту, тобто частина іонів "перестрибує" через канал. Внаслідок дії цих двох конкуруючих процесів, збільшення швидкості течії призводить до зростання концентрації іонів, що вимірюється на виході з каналу. При цьому співвідношення концентрацій одно- та двозарядних іонів залишається приблизно постійним.

В імпульсному режимі якісна залежність концентрації солі від швидкості течії залишається такою самою, як і в стаціонарному режимі. Проте змінюються не лише концентрації іонів Na^+ і Ca^{2+} , а й співвідношення між ними, тобто відбувається зміна специфічної селективності мембран. Необхідно, зокрема, виділити режим із частотою 1 Гц на

рис. 6б, коли при переході до імпульсного режиму змінюється тільки концентрація іонів натрію (криві 1, 2), у той час як концентрація іонів кальцію (Г, 2') залишається на тому ж рівні, що й у стаціонарному режимі. При збільшенні частоти до 5 Гц концентрація солі зростає, причому співвідношення між концентраціями Na і Ca^{2+} наближається до співвідношення між їх концентраціями в стаціонарному режимі.

Висновки

Проведене експериментальне дослідження продемонструвало велику залежність рН, ступеня знесолення розчину і співвідношення між потоками одно- та двозарядних іонів, а, отже, концентраційної поляризації мембран від таких характеристик використовуваного стаціонарного і нестаціонарного режимів, як напруга, швидкість течії рідини, частота і скважність імпульсів. Через складність процесів, що відбуваються, інтерпретація отриманих експериментальних залежностей має тільки якісний характер.

Враховуючи, що дисоціація води, зумовлена концентраційною поляризацією, зменшується зі збільшенням концентрації використовуваного електроліту [35], подальші дослідження повинні бути спрямовані на вимірювання в розчинах із більш високим вмістом солей. Це не лише спростить теоретичний аналіз експериментальних результатів, але, напевне, і виявить інші якісні закономірності.

1. Гнусин Н. П., Борисов Н. П., Яременко Л. А. // ЖПХ.— 1975.— Т. 48— № 9.— С. 2313—2318.
2. Бобрешиова О. В., Харебава Т. Ш., Шаталов А. Я. // Электрохимия.— 1983.— Т. 19.— № 1.— С. 212—216.

3. Гнусин Н. П., Алексеева С. Л., Заболоцкий В. И. // Электрохимия.— 1985.— Т. 21.— № 7.— С. 912—914.
4. Карлин Ю. В., Кропотов В. И. // Электрохимия.— 1989.— Т. 25.— № 12.— С. 1654—1658.

5. Мищук Н. А., Вербич С. В., Гребенюк В. Д., Озерова Н.В. // ХТВ.— 1991.— Т. 13.— № 5.— С. 387—391.
6. Пономарев М. И., Шендрик О. Р., Гребенюк В. Д., Антонов Ю. А., Шпак А.В. // ХТВ.— 1989.— Т. 11.— № 1.— С. 58—62.
7. Вурдова Н. Г., Гончарова А. В., Михайлова Н. В., Колпакова Н. М. Экология и безопасность жизнедеятельности // Материалы международного симпозиума в рамках Международного конгресса "Экология, жизнь, здоровье".— Волгоград, 1996.— С. 63-64.
8. Фомичев В. Т., Вурдова Н. Г., Дырова Е. А. Процессы и оборудование экологических производств // Тез. докл. III Межреспубликанской научно-технической конференции (Волгоград, 5—6 декабря 1995).—Волгоград, 1995.— С. 27—28.
9. Тахистов П. В., Мищук Н. А. // ХТВ.— 1991.— Т. 13.— № 6.— С. 624-629.
10. Карлин Ю. В., Кропотов В. Н. // Электрохимия.— 1995.— Т. 31.— С. 517—521.
11. Мищук Н. А. // Коллоидн. журн.— 1997.— Т. 59.— № 2.— С. 195—203.
12. Мищук Н. А., Купал Л. К., Тахистов П. В. // ХТВ.— 1998.— Т. 20.— № 3.— С. 227—236.
13. Mishchuk N. A., Koopal L., Gonzalez-Caballero F. // Colloids and Surfaces, accepted.
14. Rubinstein I. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II.— 1981.— Vol. 77.— № 9.— P. 1595—1609.
15. Никоненко В. В., Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П. // Электрохимия.— 1989.— Т. 25.— № 2.— С. 180—187.
16. Духин С. С., Мищук Н. А. // Коллоидн. журн.— 1990.— Т. 52.— № 3.— С. 452—456.
17. Мищук Н. А., Духин С. С. // Коллоидн. журн.— 1990.— Т. 52.— № 3.— С. 497—501.
18. Gregor H. P., Weistone D. M. // Discuss. Faraday Soc.— 1956.— Vol. 21.— P. 162—173.
19. Peers A. M. // J. Appl. Chem.— 1959.— Vol. 8.— № 1.— P. 59—67.
20. Oren Y., Litan A. // J. Phys. Chem.— 1974.— Vol. 78.— № 18.— P. 1805—1811.
21. Никоненко В. В., Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П. // Электрохимия.— 1979.— Т. 15.— № 10.— С. 1494—1502.
22. Никоненко В. В., Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П. // Электрохимия.— 1980.— Т. 16.— № 4.— С. 556—564.
23. Лебедев К. А., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П. // Электрохимия.— 1986.— Т. 22.— № 5.— С. 638-643.
24. Пономарев М. И., Жигинас Л. Х., Чеботарева Р. Д., Гребенюк В.Д. // Электрохимия.— 1983.— Т. 19.— С. 387—392.
25. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Malygin A. V., Klimov V. I. Abstr. Intern. Conf. On membrane electrochem.: Ion-exchange membranes: from synthesis to applications. (Anapa, May 10—14, 1994).— Krasnodar: Kuban State Univ., 1994.— P. 185.
26. Духин С. С. // ХТВ.— 1989.— Т.11.— № 8.— С.675—681.
27. Rubinstein I., Staude E., Kedem O. // Desalination.— 1988.— Vol.69.— № 2.— P. 101—104.
28. Mishchuk N. A. // Colloids Surf.— 1998.— Vol. 140.— № 1.— P. 75—89.
29. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. // Электрохимия.— 1996.— Т. 32.— С. 246—253.
30. Жигинас Л. Х., Пономарев М. И., Гребенюк В. Д., Бурмистр М. В. // Электрохимия.— 1985.— Т. 21. № 12.— С. 1687—1690.
31. Гребенюк В. Д. Электродіаліз.— К.:Техніка, 1976.— 160с.
32. Листовничий А. В. // Доклады НАН Украины. Сер. Б.— 1988.— № 8.— С. 39—41.
33. Simons R. Electrochim. Acta.— 1985.— Vol. 30.— P. 275—278.
34. Tanaka Y., Seno M. // J. Chem. Soc. Farad. Trans.— 1986.— Vol. 82.— P. 2065—2078.
35. Mishchuk N. A. // Colloids and Surfaces.— 1999.— Vol. 159.— P. 467—475.

Mischuk N. O., Verbych S. V., Bryk M. T.
**ENFLUENCE OF THE IMPULSE REGIME
ON ELECTRODIALYSIS**

Theoretical analysis of the membrane concentration polarization in unstable conditions have been implemented. Desalination and mono- and bivalent ions transportation through cation exchange membrane MK-40 in the stationary and impulse regimes at the stable voltage were investigated. The main regularities of the pH and electroconductivity changing in the desalinated solution and mono- and bivalent ions concentration dependence on the flux velocity, voltage, frequency and impulse porous are presented.